



**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING
AND INFORMATION SCIENCE**



**INFORMATION TECHNOLOGY AND
ELECTRICAL ENGINEERING -
DEVICES AND SYSTEMS,
MATERIALS AND TECHNOLOGIES
FOR THE FUTURE**

Startseite / Index:

<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12391>

Impressum

Herausgeber: Der Rektor der Technischen Universität Ilmenau
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Scharff

Redaktion: Referat Marketing und Studentische
Angelegenheiten
Andrea Schneider

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Susanne Jakob
Dipl.-Ing. Helge Drumm

Redaktionsschluss: 07. Juli 2006

Technische Realisierung (CD-Rom-Ausgabe):
Institut für Medientechnik an der TU Ilmenau
Dipl.-Ing. Christian Weigel
Dipl.-Ing. Marco Albrecht
Dipl.-Ing. Helge Drumm

Technische Realisierung (Online-Ausgabe):
Universitätsbibliothek Ilmenau
[ilmedia](#)
Postfach 10 05 65
98684 Ilmenau

Verlag:  Verlag ISLE, Betriebsstätte des ISLE e.V.
Werner-von-Siemens-Str. 16
98693 Ilmenau

© Technische Universität Ilmenau (Thür.) 2006

Diese Publikationen und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Mit Ausnahme der gesetzlich zugelassenen Fälle ist eine Verwertung ohne Einwilligung der Redaktion strafbar.

ISBN (Druckausgabe): 3-938843-15-2
ISBN (CD-Rom-Ausgabe): 3-938843-16-0

Startseite / Index:
<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12391>

S. Völlmeke

Poröses Silizium - Basiswerkstoff für pyrotechnische Bauelemente

Funktionswerkstoffe und neuartige Technologiekonzepte

1. Materialwissenschaftliche Grundlagen

Es wird ein hochexplosives pyrotechnisches System aus mesoporösem Silizium (Porengrößen: 5..50 nm) und Oxidatormaterial vorgestellt. Dieses System unterscheidet sich von konventionellen Sprengstoffen durch die strukturbedingte sehr große Grenzfläche zwischen Silizium und dem Oxidator von etwa $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Dadurch entsteht eine sehr hohe Reaktivität [1] [2], verbunden mit einer hohen Abbrandgeschwindigkeit und einer gegenüber TNT etwa vierfach erhöhten Energieausbeute [3] [4].

Siliziumwafer werden mit Hilfe eines elektrochemischen Ätzprozesses strukturiert porosiziert. Um ein möglichst großes Volumen zu erzielen, können die Wafer bis auf eine dünne Restmembran von wenigen Mikrometern durchgeätzt werden (s. Abb. 1).

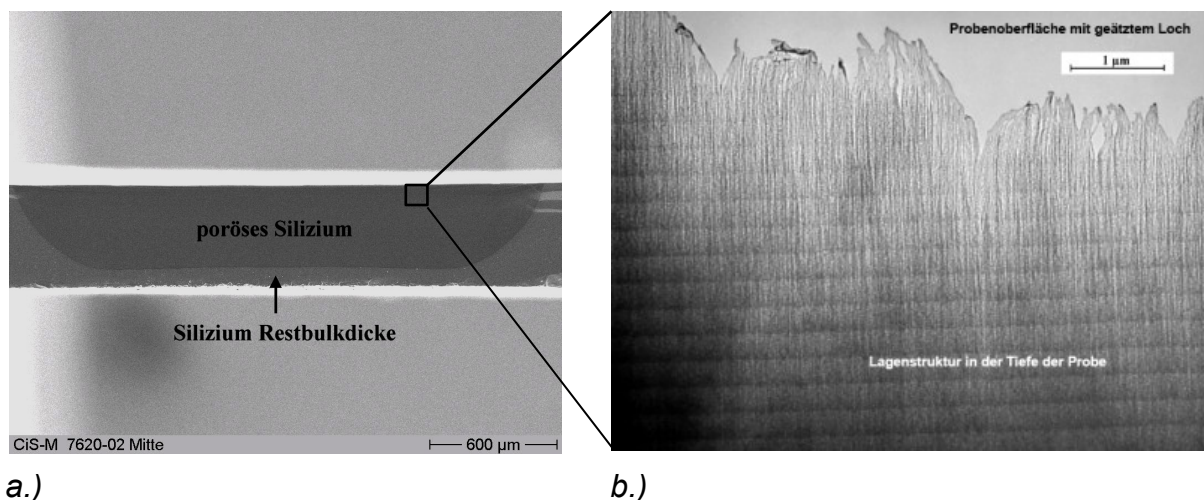


Abb. 1: Querschnitt eines porosierten Si-Chips

a.) REM-Übersichtsaufnahme, b.) TEM-Detailaufnahme

Anschließend werden die Wafer einem Temperschritt zur Konditionierung der inneren porösen Si-Oberfläche unterzogen. Hierbei kommt es zu langzeitstabilen Si-O-Si-H Oberflächenbindungen, ohne dass die Reaktivität mit dem Oxidator signifikant abnimmt (s. Abb. 2). Bei der Temperung darf eine Temperatur von 280°C und eine Dauer von 15 min nicht überschritten werden. Ansonsten löst sich vermehrt Wasserstoff von der pSi-Oberfläche ab, und es bildet sich an der Oberfläche eine wachsende Oxidschicht aus. Die dabei von hydrophob auf hydrophil wechselnde Oberflächeneigenschaft und die verringerte Porengröße haben eine schlechtere Befüllbarkeit der Poren mit Oxidatormaterialien zur Folge.

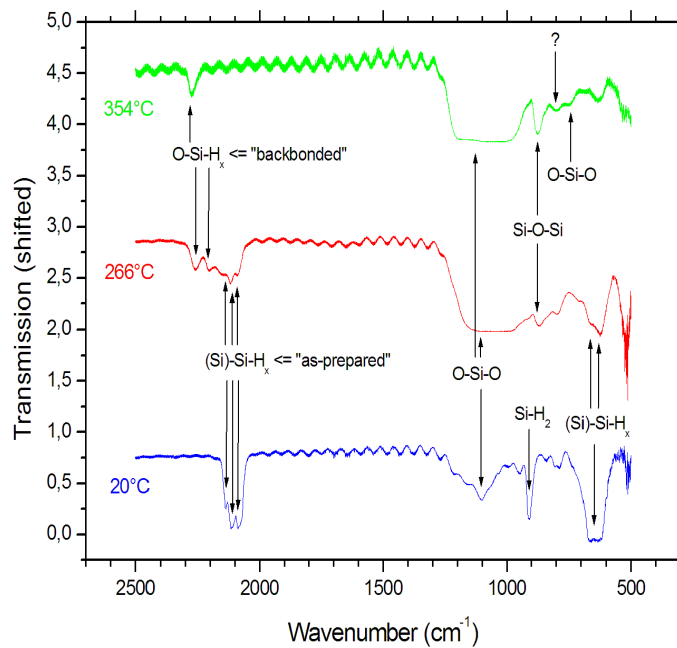


Abb. 2: Änderung der Oberflächenabsättigung mit Wasserstoff oder Sauerstoff in Abhängigkeit von der Passivierungstemperatur

Die Befüllung der Poren mit Oxidator geschieht bevorzugt aus der flüssigen Phase, entweder in Form von in Lösungsmitteln gelösten Oxidatorsalzen wie z.B. NaClO_4 , oder in Form einer Schmelze, wie z.B. Schwefel. Dabei ist die Porosität und der Befüllgrad möglichst so einzustellen, dass es zu einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen dem Brennstoff Silizium und dem Oxidator Sauerstoff bzw. Schwefel kommt.

Solche Pyrochips können z.B. elektrisch über einen Dünnschichtwiderstand gezündet werden, der auf die Waferunterseite monolithisch integriert ist (s. *Abb.3 und 5*), oder der auf einem separaten Substrat hybrid in engem Kontakt mit dem Pyrochip verbunden wird.

2. Anwendungen

Aus fertigungstechnischer Sicht und aus Kostengründen sind eine Vielzahl von Anwendungen von auf porösem Silizium basierenden pyrotechnischen Bauelementen denkbar:

- Mikropropulsion Arrays zur Lageregelung von Satelliten in der Raumfahrttechnik
- Mikro - Aktuatoren für z.B. pyrotechnische Injektionen in der Medizin
- Integriertes Mittel zur Selbstzerstörung von ICs, Festplatten, CDs, DVDs in der Halbleiter- und Computertechnik
- Anzünder für Airbag- und Gurtstraffersysteme in der Automobilindustrie

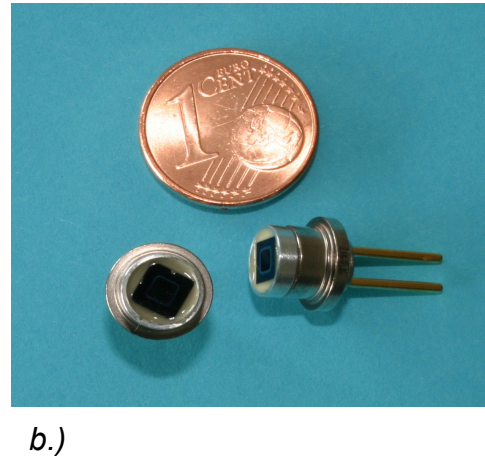
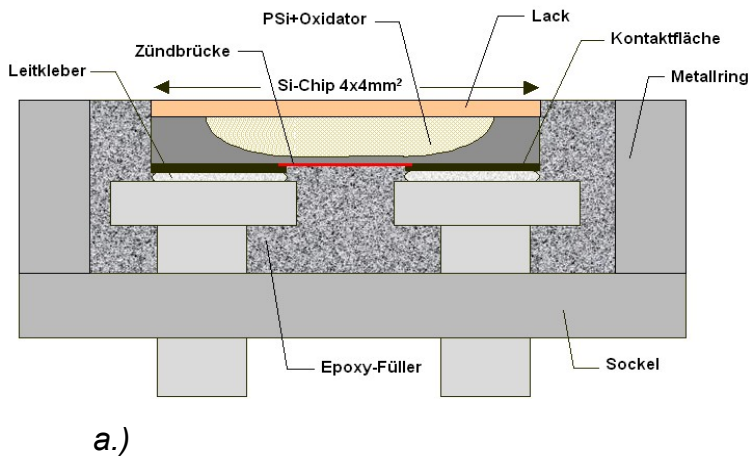


Abb. 3: Anzünder für Airbag- und Gurtstraffersysteme in monolithischer Bauform
a.) Aufbauschema, b.) Funktionsmuster

Letztgenannte Applikationsmöglichkeit (s. Abb. 3) wird im Rahmen eines vom BMBF geförderten Verbundvorhabens „SilAnz - Silizium-Anzünder für Airbag Gasgeneratoren und Gurtstraffer“ (Laufzeit 2003-2006) von den Partnern TRW Airbag Systems GmbH, Aschau a. Inn, TU München und CiS Institut für Mikrosensorik, Erfurt ausführlich untersucht [7] [8].

3. Technologische Teilschrittentwicklung

Um solche pyrotechnischen Elemente aus porösem Silizium mittels mikrosystemtechnischer Verfahren herstellen zu können, sind nicht nur Sicherheitsaspekte zu beachten, sondern auch technologisch völlig neue Lösungswege zu finden.

Im Bereich der Waferpräparation sind Dünnschichtmaterialien wie LPCVD Si_3N_4 oder PECVD SiC als Maskierungsschichten für den elektrochemischen Ätzprozeß getestet und Designregeln für die Ätzmaskierung erarbeitet worden.

So müssen die quadratischen Ätzöffnungen abgerundet sein, damit während des Ätzvorgangs in den Maskierungsschichten eine massive Rissbildung verhindert wird. Es wurde zudem eine Optimierung zwischen möglichst großer poröser Chipfläche und zur Stabilität benötigter minimaler Bulk-Silizium-Randfläche durchgeführt. Das Design der Maskenöffnung wurde, neben einer Optimierung der Ätzhalterung, so gestaltet, dass sich eine möglichst homogene Feldlinienverteilung und damit eine möglichst homogene Ätzrate über den Waferquerschnitt einstellt.

Weiterhin ist ein spezieller Laborätzplatz für den elektrochemischen Ätzvorgang aufgebaut worden (s. Abb. 4). Dieser besteht aus einem temperierbaren Ätzbad mit einer HF : Ethanol -Mischung, einer Wafer-Ätzhalterung und einem Netzteil, welches über eine eigens entwickelte PC-Software angesteuert wird. Beim Ätzvorgang wird ein Gradienten-Pausen-Regime verwendet, d.h. die Stromdichte wird während des Ätzvorgangs abgesenkt und periodisch durch Pausen unterbrochen [5] [6]. Der Gradient dient dazu, V-förmige Poren zu erzeugen, die sich gut befüllen lassen. Die Pausen lassen dem beim Ätzprozeß entstehenden Wasserstoff Zeit zum Abperlen von der Waferoberfläche und HF-Lösung kann bis zur Ätzfront nachgeführt werden. Es entstehen durch die Pausen Grenzflächen mit geringerer Porosität (s. Abb. 1 b.)).

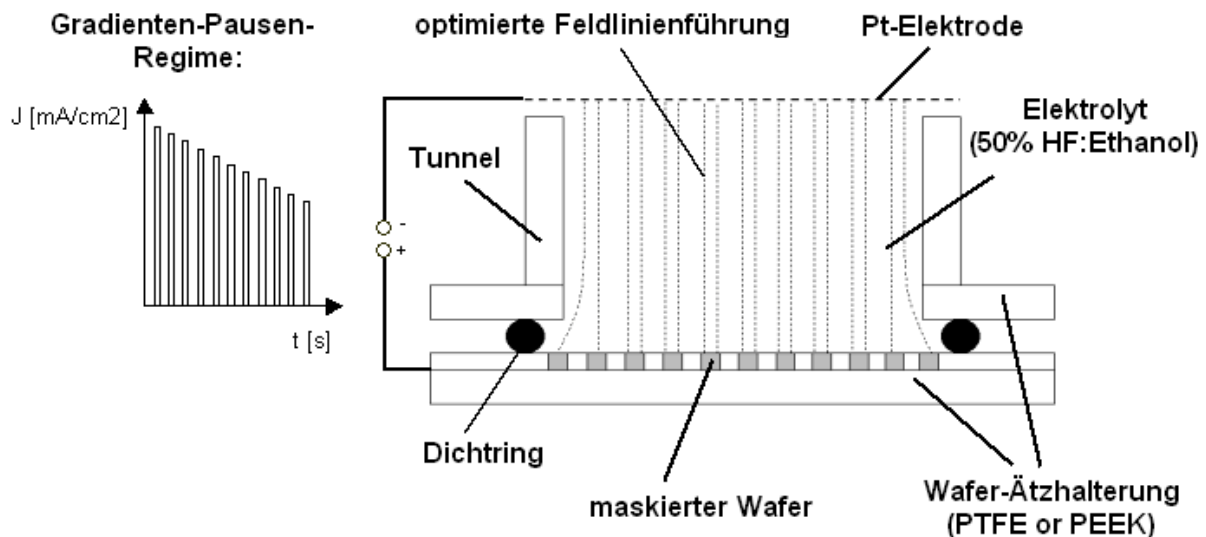


Abb. 4: schematischer Aufbau des Laborätzplatzes

Ein Schwerpunkt bei der Herstellung der monolithischen Funktionsmuster für Airbag- und Gurtstraffersysteme war die technologische Integration von NiCr-Dünnschichtwiderständen auf der Waferrückseite (s. Abb. 5).

Dazu mußten zunächst einige Arbeiten zum Schichtaufbau, zur Strukturierung sowie zur Verbesserung der Haftfestigkeit der Schichten geleistet werden, um definierte 2 Ohm-Widerstände mit verschiedenen Schichtdicken und Abmessungen zu realisieren.

Es wurde ein komplexes FEM-Model des gesamten Chipaufbaus realisiert und durch experimentelle Zündversuche verifiziert. Mit diesem konnte eine Optimierung des Schichtaufbaus bzw. der Geometrieabmessungen vorgenommen werden, um die von der Automobil-Industrie geforderten Zünd- bzw. Nicht-Zünd-Bedingungen einzuhalten.

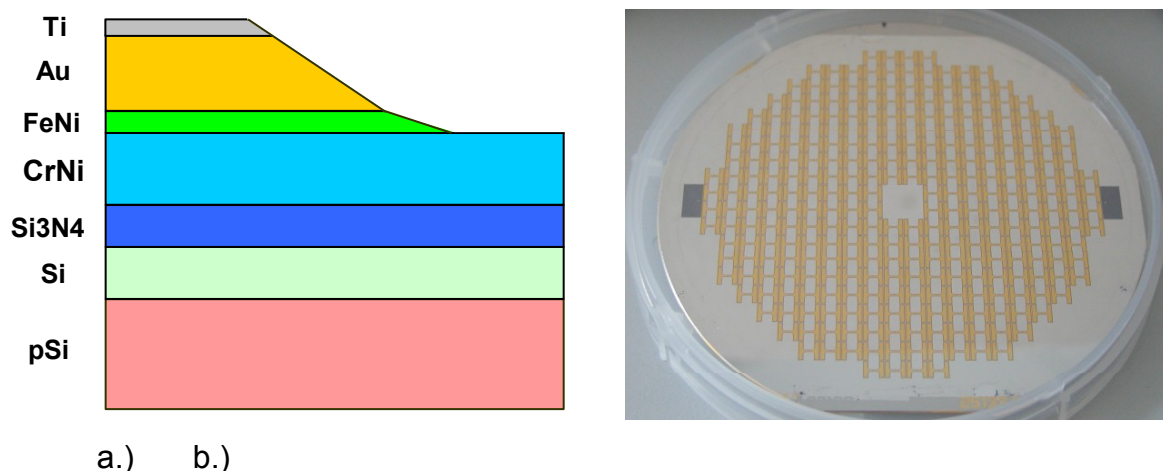
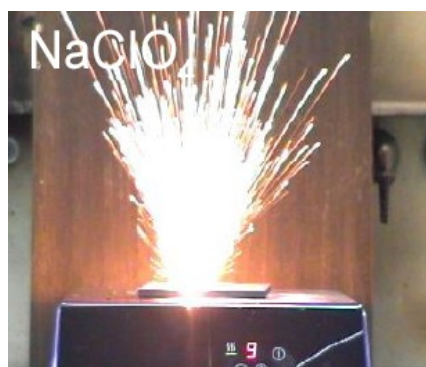


Abb. 5: a.) Dünnschichtaufbau von NiCr-Widerständen mit Au/Ti-Kontaktsystem
b.) Waferrückseite mit NiCr-Widerständen, sowie AlSi-Ätzkontaktflächen

Zur Befüllung der Pyrochips mit Oxidatoren wurden eine Vielzahl von Materialien getestet. Darunter verschiedene Salze wie z.B. Perchlorate und Nitrates die aus der Pyrotechnik bekannt sind. Grundsätzlich lösen sich hygroskopische Salze besser als nichthygroskopische in gebräuchlichen Lösungsmitteln. Als bester Kompromiß wurde bislang NaClO_4 gefunden. Dieses Salz ist gering hygroskopisch und weist eine ausreichende Löslichkeit sowie eine gute Reaktivität auf (s. Abb. 6 a.)). Die Salzlösungen werden mittels Pipettierung aufgebracht. Die Befüllung ist am effektivsten wenn nur ein möglichst großer Tropfen aufgebracht wird, der dann in das poröse Volumen einzieht. Dieses vermeidet ein Verstopfen der Poren, wie es bei einer Mehrfach-Pipettierung vorkommen kann.

Alternativ kann Schwefel als Oxidator verwendet werden. Dieses wird als Pulver z.B. über eine Schattenmaske auf die porösen Waferbereiche gegeben und anschließend aufgeschmolzen, so dass die Schmelze in die Poren einziehen kann. Die Reaktivität ist jedoch geringer als bei Natriumperchlorat (s. Abb. 6 b.)).



a.)



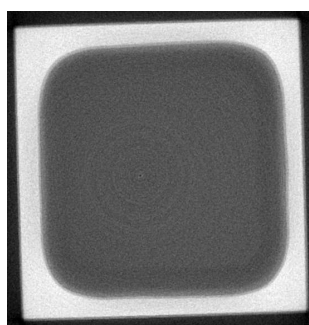
b.)

Abb. 6: Zündung von Pyrochips auf der Heizplatte

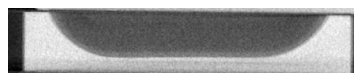
a.) Füllung mit Natriumperchlorat, b.) Füllung mit Schwefel

Die quantitative Chip-Befüllung kann durch eine Präzisionswaage über eine Differenzwägung zwischen nichtbefüllten und befüllten Chips, im Fall von gelösten Substanzen nach ausreichender Temperung und Verdunstung des Lösungsmittels, erfolgen.

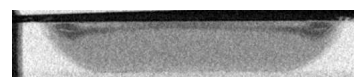
Die Verteilung der in die Proben eingebrachten Oxidator-Substanzen konnte durch Computer-Tomographie-Untersuchungen sichtbar gemacht werden. Bei den mit Natriumperchlorat befüllten Proben wurden oftmals Verarmungszonen festgestellt, während mit Schwefel gefüllte Proben zu nahe 100% befüllt sind (s. Abb. 7).



a.)



Chip ohne Oxidatorfüllung



Chip mit NaClO_4 -Befüllung



Chip mit Schwefel-Befüllung

b.)

Abb. 7: Computer-Tomographie Aufnahmen a.) Draufsicht b.) Querschnitte

Ein grundsätzliches Problem stellt die Vereinzelung von im Waferverband befüllter und damit hochexplosiver Chips dar. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich mit NaClO_4 bzw. Schwefel gefüllte Wafer vereinzeln lassen, sofern durch das massive Silizium am Chiprand gesägt wird. Wird unbeabsichtigt durch das explosive Material gesägt, kommt es zur Zündung, die jedoch durch den Kühlwasserstrahl stark gedämpft ist und daher keine Gefahr darstellt.

4. Zusammenfassung

Es wurden technologische Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung eines neuartigen hochexplosiven pyrotechnischen Materials, bestehend aus porösem Silizium und Oxidatormaterialien, durchgeführt.

Durch die Integration von Zündwiderständen in Mikrochips mit pyrotechnischem Material konnten Funktionsmuster für Airbag Gasgeneratoren und Gurtstraffer aufgebaut und erfolgreich getestet werden.

Mit Hilfe eines durch Zündversuche verifizierten FEM-Modells konnten der Chipaufbau und die Geometrieabmessungen so optimiert werden, dass Zünd- bzw. Nicht-Zünd-Bedingungen der Automobilindustrie eingehalten werden.

Bei zukünftigen fortgeschrittenen Applikationen wird es möglich sein, einzelne pyrotechnische Elemente bzw. Arrays mit Anzündwiderständen und einer Ansteuerelektronik, sowie weiteren Bauteilen, wie z.B. Sensoren auf einem Siliziumchip zu integrieren.

5. Literatur

- [1] S. V. Mikulec, J. D. Kirtland, M. J. Sailor: *Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic*, Advanced Materials 2002, 14, No. 1, Jan. 4
- [2] D. Kovalev, V. Yu. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, F. Koch: *Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperatures*, Phys. Rev. Lett. Vol. 87, Number 6, 6 August 2001
- [3] D. Clément, D. Kovalev, J. Diener, E. Gross, N. Künzner, F. Koch: *Highly explosive nanosilicon-based composite materials*, Proceedings of the PSST-2004, Valencia, April 2004
- [4] D. Clément, J. Diener, D. Kovalev: *Explosive porous silicon – from laboratory accident to industrial applications*, Proceedings of 35th International Annual Conference of ICT, Energetic Materials Structure and Properties, 5.1 (2004), Karlsruhe, June 2004
- [5] C.C. Stiemer, P.M. Fauchet: *Dynamic Etching of Silicon for Broadband Antireflection Applications*, Applied Physics Letters, Vol. 81, No. 16, 14 October 2002
- [6] H. Artmann: *Poröses Silizium als neuartiges Material in der Mikrosystemtechnik*, Dissertation an der Universität Stuttgart, 5. Juni 2001
- [7] H. Bartuch, D. Clément, D. Kovalev, H. Laucht: *Silicon Initiator, from the Idea to Functional Tests*, 7th International Symposium and Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems“, Karlsruhe, November 2004
- [8] H. Laucht: *Silicon Initiator, Airbag - Ignition Charges of New Technology*, 2. Fachkongress MICROCAR 2005, Leipzig, Juni .2005

6. Danksagung

Das Vorhaben "SilAnz" wird dankenswerter Weise durch das BMBF im Rahmen des Förderprogramms Mikrosystemtechnik 2000+ unter den Förderkennzeichen 16SV1773 / 74 / 75 gefördert.

Authors:

Völlmeke, Stefan¹, Bartuch, Herbert¹; Laucht, Horst²; Kovalev, Dimitrij³;

¹CiS Institut für Mikrosensorik gGmbH, Konrad-Zuse-Straße 14, 99099 Erfurt, info@cismst.de

²TRW Airbag Systems GmbH, Wernher-von-Braun-Strasse 1, 84544 Aschau am Inn, horst.laucht@trw.com

³TU München, Physik Department E16, 85748 Garching, dkovalev@ph.tum.de